

(11)Publication number:

2000-277183

(43) Date of publication of application: 06.10.2000

(51)Int.CI.

H01M 14/00

(21)Application number: 11-085585

(71)Applicant: KAWASAKI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing:

29.03.1999

(72)Inventor: TSUTSUMI KAZUO

**KUMAĞAI CHIKANORI** 

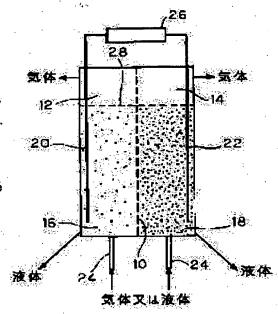
TSUTSUMI ATSUSHI

## (54) BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery capable of being increased in size, coping with regeneration or replacement, etc., of degraded active materials and catalysts, enabling a heat transfer surface to be installed within the battery, and increasing energy density by constructing the battery from containers filled with pulverized active materials.

SOLUTION: Negative electrode cells 12 in two containers connected together via an ion-permeable filter 10 are filled with a pulverized negative electrode active material and an electrolytic solution 16 and a positive electrode cell 14 is filled with a pulverized positive electrode active material and an electrolytic solution 18. Current collectors 20, 22 of conductors making contact with the pulverized active materials are provided in the two containers and at least either of a fluidization fluid dispersing means 24 or agitating means using a liquid or gas for fluidizing the



pulverized active materials in the electrolytic solution within the two containers is connected to or located within the two containers.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

29.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3051401

[Date of registration]

31.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 特 許 公 報 (B1)

(11)特許番号

特許第3051401号 (P3051401)

(45)発行日 平成12年6月12日(2000.6.12)

(24) 登録日 平成12年3月31日(2000.3.31)

(51) Int.Cl.'	識別記号	FΙ	
H01M 14/00		H01M 14/	700 Z
4/24	•	4/	<sup>'</sup> 24 J
4/32 6/00		4/32 6/00	
.,			請求項の数10(全 10 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特顏平11-85585	(73)特許権者	000000974 川崎重工業株式会社
(22)出顧日	平成11年3月29日(1999.3.29)		兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番 1号
審查請求日	平成11年3月29日(1999.3.29)	(72)発明者	堤 香津雄 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工 業株式会社 明石工場内
		(72)発明者	熊谷 親徳 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工 業株式会社 明石工場内
		(72)発明者	提 教司 東京都練馬区西大泉4丁目3番45号
		(74)代理人	100076705 弁理士 塩出 真一 (外1名)
		審査官	<b>酒井</b> 美知子
			最終頁に統く

#### (54) 【発明の名称】 電 池

## (57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオンが通過する部材を介して接続された2つの容器の一方の容器に電解質溶液中に懸濁させた電子を放出する活物質の粉体が装填され、他方の容器に電解質溶液中に懸濁させた電子を吸収する活物質の粉体が装填され、2つの容器内に活物質である粉体と接触する導電体の集電装置が設けられ、活物質である粉体にまである粉体と集電装置とが効率よく接触して、電子が粉体を介して移動し、又は電子が粉体と集電装置との間を直接移動するように、2つの容器内で電解質溶液中の活物質の粉体を流動化させるための液体又は気体による流動化流体分散手段及び撹拌手段の少なくともいずれかが、2つの容器に接続されるか、又は2つの容器内に設けられてなることを特徴とする電池。

【請求項2】 活物質である粉体と接触する集電装置

が、棒状、板状及び管状のいずれかである請求項1記載 の電池。

【請求項3】 活物質である粉体と接触する集電装置が、容器内の活物質である粉体を流動化させる液体又は 気体による流動化流体分散手段及び撹拌手段の少なくと もいずれかである請求項1記載の電池。

【請求項4】 2つの容器内に、電池内の反応温度を一定にするための伝熱面を設けた請求項1、2又は3記載の電池。

【請求項5】 伝熱面が、活物質である粉体と接触する 管状の集電体及び板状の集電体のいずれかである請求項 4記載の電池。

【請求項6】 2つの容器にそれぞれ、劣化した活物質である粉体を容器から抜き出すための抜出手段及び活物質である粉体を容器に供給するための供給手段を接続し

た請求項1~5のいずれかに記載の電池。

【請求項7】 抜出手段に、抜き出した活物質である粉体を再生する再生手段及び活物質である粉体の補充を行うメークアップ手段の少なくともいずれかを接続し、再生されるか、又は新しく取り替えられた活物質の粉体が供給手段から容器内に供給されるようにした請求項6記載の電池。

【請求項8】 抜出手段に、抜き出した活物質である粉体を熱反応又は化学反応によって充電状態の粉体に変化させる反応手段を接続し、充電状態となった活物質の粉体が供給手段から容器内に供給されるようにした請求項6又は7記載の電池。

【請求項9】 陰極側の活物質である粉体が水素吸蔵合金の粉体であり、陽極側の活物質である粉体がニッケルの粉体である請求項1~8のいずれかに記載の電池。

【請求項10】 陰極側の活物質である粉体が水素吸蔵合金の粉体で、陰極側の流動化流体分散手段に導入される気体が水素であり、陽極側の活物質である粉体がニッケルの粉体で、陽極側の流動化流体分散手段に導入される気体が酸素又は空気である請求項1~9のいずれかに記載の電池。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、活物質を粉体にして構成した大電力貯蔵が可能な電池に関するものである

#### [0002]

【従来の技術】従来、電池は活物質を板状あるいは円柱 状や円筒状にして電解質溶液に浸した構造をとってき た。そして、カソードとアノードとの間に板状の電解質 板を挟み込み積層構造としている。また、例えば、特開 平7-169513号公報には、化石燃料の燃焼熱を利 用することにより、放電後の電池物質を熱的又は化学的 に再生して連続的に発電を行う方法及び装置が開示され ている。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】従来の電池には下記のような問題点がある。

- (1) スケールアップが不可能である。電池を流れる電流は膜の面積に比例している。例えば、膜の面積が1 m²で1 Wの電池があるとすると、これを100万kWにするには10億㎡の面積が必要となる。これは正方形にすると約32km四方となり、フランジなどをつくることは現実的に不可能である。また、膜の枚数を増やして対応しても、同様にスケールアップは不可能である。
- (2) 活物質・触媒の劣化に対応できない。従来の電池では、活物質・触媒などを電池の構造材に兼用しているので、劣化した場合は取り替えるしかないが、現実的には取り替えは不可能で、劣化した電池は廃却されている。

【0004】(3) 充放電に伴う発熱・吸熱に対応する伝熱面が設置できない。電池の充放電に伴って発熱、吸熱があり、温度が高くなると電力変換効率が低下し、逆に温度が低くなると反応速度が遅くなるという電池特性から、電池の中に伝熱面を設ける必要がある。しかし、従来の電池は構造が複雑なので、伝熱面は設置されていない。また、電池が小さく、出力に対して電池表面積が小さいので、自然放冷、吸熱させている。また、温度ヒューズなどを使って上限温度を設定しているが、温度制御装置は設置されていない。

(4) エネルギー密度が小さい。従来の電池は、電流が膜の面積に比例している。したがって、例えば、膜の面積が $1 \, \mathrm{m}^2 \, \mathrm{m}^$ 

【0005】本発明は上記の賭点に鑑みなされたもので、本発明の目的は、活物質を粉体にして容器の中に粉体を入れた電池を構成することにより、スケールアップが可能で、劣化した活物質・触媒の再生や取り替え等に対応でき、電池内に伝熱面を設置することができ、しかも、エネルギー密度を大きくすることができる電池を提供することにある。

#### [0006]

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の電池は、イオンが通過する部材を介して接続された2つの容器の一方の容器に電解質溶液中に懸濁させた電子を放出する活物質の粉体が装填され、他方の容器に電解質溶液中に懸濁させた電子を吸収する活物質の粉体が装填され、2つの容器内に活物質である粉体と接触する導電体の集電装置が設けられ、活物質である粉体と接触する導電体の集電装置が設けられ、活物質である粉体して、電子が粉体を介して移動し、又は電子が粉体を介して移動し、又は電子が粉体と集電装置との間を直接移動するように、2つの容器内で設け気体による流動化流体分散手段及び撹拌手段の少なくともいずれかが、2つの容器に接続されるか、又は2つの容器内に設けられてなる構成とされている(図1~図11参照)。

【0007】上記の本発明の電池において、活物質である粉体と接触する集電装置を、棒状、板状及び管状のいずれかとすることができる(図1~図3参照)。また、上記の本発明の電池において、活物質である粉体と接触する集電装置を、容器内の活物質である粉体を流動化させる液体又は気体による流動化流体分散手段及び撹拌手段の少なくともいずれかとすることができる(図4、図5参照)。また、これらの本発明の電池において、2つの容器内に、電池内の反応温度を一定にするための伝熱面を設けることが好ましい。伝熱面としては、活物質である粉体と接触する管状の集電体及び板状の集電体のい

ずれかを用いることができる(図7、図8参照)。

【0008】また、これらの本発明の電池において、2つの容器にそれぞれ、劣化した活物質である粉体を容器から抜き出すための抜出手段及び活物質である粉体を容器に供給するための供給手段を接続することが好ましい(図9、図10参照)。この場合、抜出手段に、抜き世した活物質である粉体を再生する再生手段及び活物質である粉体の補充を行うメークアップ手段の少なくともいずれかを接続し、再生されるか、又は新しく取り替えられた活物質の粉体が供給手段から容器内に供給されるようにすることができる(図9参照)。また、抜出手段に、抜き出した活物質である粉体を熱反応又は化学反応によって充電状態の粉体に変化させる反応手段を接続し、充電状態となった活物質の粉体が供給手段から容器内に供給されるようにすることができる(図10参照)

【0009】また、これらの本発明の電池において、陰極側の活物質である粉体を水素吸蔵合金の粉体とし、陽極側の活物質である粉体をニッケルの粉体とすることができる(図6参照)。また、これらの本発明の電池において、陰極側の活物質である粉体を水素吸蔵合金の粉体とし、陰極側の流動化流体分散手段に導入される気体を水素とし、陽極側の活物質である粉体をニッケルの粉体とし、陽極側の流動化流体分散手段に導入される気体を酸素又は空気とすることができる(図11参照)。

【0010】本発明の電池における改良点のポイントは下記の通りである。

(1) スケールアップが可能である。電池を流れる電流は反応物質の表面積に比例している。そこで、活物質を粉体にして電池をつくると、容器の中に粉体を入れた電池が構成される。すなわち、活物質を粉体にして電池をつくると、電池構造は3次元的となり、例えば、1リットルで1Wの電池ならば、1m立方にすれば1kW、10m立方にすれば100元kWの電池となり、スケールアップが可能となる。また、活物質を粉体にして電池をつくると、スケールメリットが発揮される。例えば、従来の電池が1kWで10万円とすれば、100万kWとするには100万個が必要となり1000億円になるが、本発明の電池では、スケールメリット、すなわち、スケールが大きくなると製作単価が減少する効果が発揮され、1億円程度で作ることができる。

【0011】(2) 劣化した活物質・触媒の再生や取替え等が可能である。活物質・触媒は粉体にして電解質溶液(電解液)の中で流動化させる。そして、活物質・触媒の粉体が劣化した場合は抜き出し、再生するか、新しい活物質・触媒に取り替えるか、又は熱反応や化学反応で充電状態に戻して、再び供給する構造とする。例えば、活物質・触媒の粉体を容器から管によって電解液とともにスラリーとして抜き出し、粉体を電解液と分離し

て、再生又は新品の追加等を行って再び電解液と混合し、スラリーにしてスラリーポンプで電池に供給する。例えば、従来の電池は、小型のもので約500回の放充電が可能で、大型のもので連続8000時間程度の作動時間であったが、活物質・触媒の循環再生やメークアップ等によって、常に活物質・触媒が最高の状態に保たれるので、電池の寿命は電池股備の寿命となって、電池の寿命を約50倍から約100倍に延ばす効果がある。

【0012】(3) 電池内に伝熱面が設置できる。活物質・触媒は粉体にして気体、液体又は撹拌装置で流動化し、この中に伝熱面を設置する。電池内に設置した伝熱面の伝熱は、粉体の流動化によって伝熱速度が速く伝熱面積は小さくて良い。電池内に設置した伝熱面によって電池内の反応温度を一定にすることができるようになり、温度が高くなると電力変換効率が低下し、逆に温度が低くなると反応速度が遅くなるという電池特性に対応できるようになる。また、回収した熱及び冷熱を冷暖房や発電に利用することができることになり、エネルギー発電効率、エネルギー利用率が増加する効果がある。

【0013】(4) エネルギー密度を大きくすることができる。電池を流れる電流は反応物質の表面積に比例している。そこで、活物質を粉体にして電池を作る。活物質を粉体にして電池を作ると表面積が増えて、例えば、 $1^{10}$ の粉体で約30000 $^{10}$ の表面積になってエネルギー密度が大きくなる。また、例えば、従来の電池が膜の面積 $1^{10}$ で1 Wであれば、3000kWの電池をつくる場合、面積 $1^{10}$ で幅0.  $1^{10}$ mの膜状電池300万個が必要となって、30000 $^{10}$ の大きさになる。本発明の電池では、これと同じ出力の電池が粒子径 $1^{10}$ μmの粉体を使用すれば約 $10^{10}$ の大きさになり、エネルギー密度が3000倍になって、エネルギー密度を大きくする効果がある。

#### [0014]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につい て説明するが、本発明は下記の実施の形態に何ら限定さ れるものではなく、適宜変更して実施することが可能な ものである。図1は、本発明の実施の第1形態による電 池を示している。図1に示すように、フィルター10を 介して陰極セル12、陽極セル14が設けられ、陰極セ ル12には陰極の粉体活物質及び電解質溶液16が装填 され、陽極セル14には陽極の粉体活物質及び電解質溶 液18が装填されている。陰極、陽極の粉体活物質とし ては、例えば、水素吸蔵合金とニッケル、カドニウムと ニッケル等を用いることができる。水素吸蔵合金の具体 例としては、一例として、Lao.3 (Ce, Nd) o.is Zro.os Ni3.8 Coo.8 Alo.s 等が挙げられる。ま た、電解質溶液としては、例えば、KOH水溶液等が用 いられる。なお、フィルター10は、イオンを通すため のフィルターで、粉体は通過しない膜であり、例えば、 素焼、イオン交換樹脂膜、金属繊維等が用いられる。

【0015】また、陰極セル12、陽極セル14の中に は、それぞれ導電体からなる陰極集電器20、陽極集電 器22が設けられており、集電器20、22が負荷手段 (放電の場合) 又は発電手段(充電の場合) 26と接続 される。そして、粉体どうしの、あるいは粉体と集電器 20、22との接触効率を上げるために、気体又は液体 による流動化流体分散手段24により各セル12、14 内の粉体を流動化(撹拌)させる。流動化流体分散手段 24の代わりに、あるいは流動化流体分散手段24とと もに、各セル12、14内に羽状の撹拌機等の撹拌手段 を設けて粉体を流動化(撹拌)することもできる。な お、図1では図示を簡略化しているが、流動化流体分散 手段24としては、気体又は液体をセル内水平断面にお いて均一に分散する分散板やスプレーノズル等の装置を 用いることができる。また、流動化流体分散手段24に 導入される気体(又は液体)としては、例えば、窒素、 アルゴン等が用いられる。気体により粉体を流動化させ る場合、流動化流体分散手段24に導入された気体は、 各セル12、14の上部から抜き出される。また、液体 により粉体を流動化させる場合、流動化流体分散手段2 4に導入された液体は、各セル12、14の底部から抜 き出される。なお、28は電解液界面である。

【0016】つぎに、本実施形態の電池について充電及び放電の詳細を説明する。

(充電) 電池に電圧をかけ、陰極集電器20より電子を供給する。電子は陰極集電器20より陰極の粉体活物質に直接又は粉体を介して移動して反応する。反応によって発生したイオンはフィルター10を通過して陽極セル14に入り、ここで陽極の粉体活物質と反応して電子を放出する。この電子は粉体を介して、あるいは直接、陽極集電器22に移動して発電手段26に送られる。

(放電) 電池に負荷をかけ、陰極集電器20より電子が 供給される。電子は陰極セル12内で陽イオン化した活 物質が放出し、陰極集電器20に直接又は粉体を介して 移動する。反応によって発生したイオンはフィルター1 0を通過して陽極セル14に入り、ここで陽極の粉体活 物質及び電子と反応する。電子は粉体を介して、あるい は直接、陽極集電器22に移動して負荷手段26に供給 される。

【0017】図2、図3は、本発明の実施の第2形態による電池を示している。図2は、集電器と活物質の粉体との接触効率を良くするために、陰極集電器及び陽極集電器を、それぞれ、板状陰極集電器30、板状陽極集電器32として接触面積を大きくしたものである。また、図3は、集電器と活物質の粉体との接触効率を良くするために、陰極集電器及び陽極集電器を、それぞれ、管状陰極集電器34、管状陽極集電器36として接触面積を大きくしたものである。なお、集電器の表面積が大きくなる構成であれば、板状及び管状以外の形状を採用することも可能である。他の構成及び作用は、実施の第1形

態の場合と同様である。

【0018】図4、図5は、本発明の実施の第3形態に よる電池を示している。図4は、陰極集電器及び陽極集 電器を、それぞれ、液体又は気体による流動化流体分散 器としたものである。また、図5は、陰極集電器及び陽 極集電器を、それぞれ、モータ等(図示略)により回転 駆動される撹拌機としたものである。図4に示すよう に、陰極集電器兼分散器38、陽極集電器兼分散器40 は、気体又は液体を各セル12、14内水平断面におい て均一に分散する分散板やスプレーノズル等の装置であ る。なお、各セル12、14内に羽状の撹拌機等の撹拌 手段を設けることも可能である。また、図5に示すよう に、陰極集電器兼撹拌機42、陽極集電器兼撹拌機44 は、活物質の粉体を撹拌(流動化)するとともに粉体と 直流的に接触する機能を兼ねている。陰極集電器兼撹拌 機42、陽極集電器兼撹拌機44としては、モータ等 (図示略) により回転駆動される羽状の撹拌機等が用い られるが、撹拌手段の構成は限定されるものではない。 なお、図5では、液体又は気体による流動化流体分散器 46も併用しているが、流動化流体分散器46を設けな い構成とすることも可能である。他の構成及び作用は、 実施の第1形態の場合と同様である。

【0019】図6は、本発明の実施の第4形態による電池を示している。本実施の形態は、活物質である粉体として、陰極側に水素吸蔵合金、陽極側にニッケルを用いたものである。図6に示すように、陰極セル12には水素吸蔵合金粉及び電解質溶液48が装填され、陽極セル14にはニッケル粉及び電解質溶液50が装填されている。水素吸蔵合金としては、例えば、Lao3(Ce, Nd)0.15 Zro.05 Ni38 Coo.8 Alo.5 等が用いられる。また、電解質溶液としては、例えば、KOH水溶液等が用いられる。本実施形態の電池について充電及び放電の詳細を説明する。

(充電) 電池に電圧をかけ、陰極集電器20より電子を 供給する。電子は陰極集電器20より陰極の粉体状の水 素吸蔵合金に直接又は粉体を介して移動して次の反応が 起こる。Mは水素吸蔵合金である。

 $M + x H_2 O + x e \rightarrow MHx + x OH$ 

反応によって発生した水酸基イオンはフィルター10を 通過して陽極セル14に入り、ここでニッケル粉と反応 して次の反応が起こり電子を放出する。

Ni (OH) 2+OH → Ni OOH+H2O+e 発生した電子は粉体を介して、あるいは直接、陽極集電

発生した電子は粉体を介して、あるいは直接、陽極集電器22に移動して発電手段26に送られる。 【0020】 (放電) 電池に負荷をかけ、陰極集電器2

【0020】(放電) 電池に負荷をかけ、陰極集電器20より電子が供給される。電子は陰極セル12内で水素化金属と水酸基が反応して放出され、陰極集電器20に直接又は水素吸蔵合金粉を介して移動する。電子は陽極集電器22からニッケル粉に移動し、ニッケル粉を介して、又は直接移動して水と反応し、水酸化ニッケルと水

酸基が生成される。水酸基はフィルター10を通過して 陰極セル12に導かれ、水素化金属と反応する。他の構 成及び作用は、実施の第1形態の場合と同様である。な お、本実施形態の電池は、実施の第2、第3形態及び後 述する実施の第5、第6形態の構成で実施することも勿 論可能である。

【0021】図7、図8は、本発明の実施の第5形態による電池を示している。本実施の形態は、電池内に伝熱面を設置するとともに、伝熱面が集電器の機能を兼ねるようにしたものである。なお、伝熱面と集電器とを別個に設ける構成とすることも可能である。図7に示すように、陰極セル12内には陰極集電器兼伝熱管52が設けられ、陽極セル14内には陽極集電器兼伝熱管54が設けられる。また、図8に示すように、陰極セル12内には陰極集電器兼伝熱板56が設けられ、陽極セル14内には陽極集電器兼伝熱板56が設けられる。図7を参照しながら、本実施形態の電池について充電及び放電の詳細を説明する。

(充電) 電池に電圧をかけ、陰極集電器(兼伝熟管)5 2より電子を供給する。電子は陰極集電器52より陰極 の粉体活物質に直接又は粉体を介して移動して反応す る。反応によって発生したイオンはフィルター10を通 過して陽極セル14に入り、ここで陽極の粉体活物質と 反応して電子を放出する。この電子は粉体を介して、あ るいは直接、陽極集電器(兼伝熟管)54に移動して発 電手段26に送られる。上述したように、集電器は陰 極、陽極とも伝熱管と兼用であり、粉体の接触によって 電子と熱を同時に伝達する。陰極集電器兼伝熱管52、 陽極集電器兼伝熱管54には水や空気等の熱媒体が流さ れ、熱回収、熱供給が行われる。

【0022】 (放電) 電池に負荷をかけ、陰極集電器5 2より電子が供給される。電子は陰極セル12内で陽イ オン化した活物質が放出し、陰極集電器52に直接又は 粉体を介して移動する。反応によって発生したイオンは フィルター10を通過して陽極セル14に入り、ここで 陽極の粉体活物質及び電子と反応する。電子は粉体を介 して、あるいは直接、陽極集電器54に移動して負荷手 段26に供給される。図8の場合は、集電器が陰極、陽 極とも中が空洞になった伝熱板と兼用であり、粉体の接 触によって電子と熱を同時に伝達する。陰極集電器兼伝 熱板56、陽極集電器兼伝熱板58には水や空気等の熱 媒体が流され、熱回収、熱供給が行われる。充電及び放 電の詳細は図7と同じである。なお、伝熱面の形状は管 状及び板状に限定されるものではなく、他の形状を採用 しても良い。他の構成及び作用は、実施の第1形態の場 合と同様である。なお、本実施形態の構成を、実施の第 2、第3形態及び後述する実施の第6形態の構成と組み 合わせることも可能である。

【0023】図9、図10は、本発明の実施の第6形態による電池を示している。本実施の形態は、活物質であ

る粉体を容器から抜き出す抜出装置及び活物質である粉体を容器に供給する供給装置を設け、さらに、抜き出した粉体を再生する装置、粉体のメークアップ(補充)を行う装置、抜き出した粉体を熱反応又は化学反応によって充電状態の粉体に変化させる装置等を設けたものである。まず、本実施形態の電池について充電及び放電の詳細を説明する。

(充電) 電池に電圧をかけ、陰極集電器20より電子を 供給する。電子は陰極集電器20より陰極の粉体活物質 に直接又は粉体を介して移動して反応する。反応によっ て発生したイオンはフィルター10を通過して陽極セル 14に入り、ここで陽極の粉体活物質と反応して電子を 放出する。この電子は粉体を介して、あるいは直接、陽 極集電器22に移動して発電手段26に送られる。

(放電) 電池に負荷をかけ、陰極集電器20より電子が 供給される。電子は陰極セル12内で陽イオン化した活 物質が放出し、陰極集電器20に直接又は粉体を介して 移動する。反応によって発生したイオンはフィルター1 0を通過して陽極セル14に入り、ここで陽極の粉体活 物質及び電子と反応する。電子は粉体を介して、あるい は直接、陽極集電器22に移動して負荷手段26に供給 される。他の構成及び作用は、実施の第1形態の場合と 同様である。

【0024】つぎに、図9を参照しながら、本実施形態 の電池について活物質(触媒)の再生、メークアップの 詳細を説明する。なお、図9では、陰極側の構成のみを 図示しているが、同様の装置等が陽極側にも設置されて いる。図9に示すように、充放電によって劣化した活物 質である粉体は、電解質溶液(電解液)とともにスラリ ーとして陰極セル12から抜き出され、セパレーター6 0で、必要な場合は一部又は全部が廃棄される。電解液 が分離され、セパレーター60から再生機62に供給さ れた粉体は、再生機62で塩酸による洗浄等の酸処理な どが行われる。再生機62で再生処理された粉体は、混 合機64に供給されて、ここでセパレーター60から廃 棄された粉体分に相当する量の新しい粉体がメークアッ プ用粉体ホッパー66から供給される。再生・メークア ップされた粉体は、混合機64で再び電解液と混合さ れ、スラリーとしてスラリーポンプ(図示略)から陰極 セル12に供給される。なお、電解液を分離・混合する 構成は、図示を省略している。

【0025】また、図10を参照しながら、本実施形態の電池について反応による再生、メークアップの詳細を説明する。なお、図10では、陰極側の構成のみを図示しているが、同様の装置等が陽極側にも設置されている。図10に示すように、充放電によって生成された粉体は電解液とともにスラリーとして陰極セル12から抜き出され、セパレーター60で、必要な場合は一部又は全部が廃棄される。電解液が分離され、セパレーター60から反応器68に供給された粉体は、反応器68で、

燃料供給管70から供給された燃料と反応して、再び放電できる活物質となる。反応器68で充電状態となった粉体は、混合機64に供給されて、ここでセパレーター60から廃棄された粉体分に相当する量の新しい粉体がメークアップ用粉体ホッパー66から供給される。再生・メークアップされた粉体は、混合機64で再び電解液と混合され、スラリーとしてスラリーポンプ(図示略)から陰極セル12に供給される。なお、電解液を分離・混合する構成は、図示を省略している。

【0026】反応器68では、例えば、ニッケル水案型 電池の場合、次の反応が行われる。

#### $M + x / 2 H_2 \rightarrow MHx$

これによって充電時に行われる以下の反応で生成される MHxと同じ活物質が生成される。

 $M + x H_2 O + x e \rightarrow MHx + x OH$ 

陽極の反応器では、ニッケル水素型電池の場合、酸素又は空気により次の反応が行われる。

Ni (OH) z+1/4 Oz  $\rightarrow$  Ni OOH + 1/2 Hz O これによって充電時に行われる以下の反応で生成される Ni OOH と同じ活物質が生成される。

Ni (OH) 2+OH→NiOOH+H2O+e なお、本実施形態の構成を、実施の第2、第3、第5形 態の構成と適宜組み合わせることも可能である。

【0027】図11は、本発明の実施の第7形態による電池を示している。本実施の形態は、陰極の活物質である粉体を水素吸蔵合金とし、陰極の撹拌(流動化)用気体を水素とし、陽極の活物質である粉体をニッケルとし、陽極の撹拌(流動化)用気体を酸素又は空気としたものである。図11に示すように、陰極セル12には水素吸蔵合金粉及び電解質溶液48が装填され、陽極セル14にはニッケル粉及び電解質溶液50が装填されている。また、流動化流体分散手段24により、陰極セル12には水素が供給され、陽極セル14には酸素又は空気が供給されている。なお、水素吸蔵合金としては、例えば、Lao3 (Ce, Nd) o.1s Zroos Ni38 Coos Alos 等が用いられる。また、電解質溶液としては、例えば、KOH水溶液等が用いられる。

【0028】陰極セル12では、水素吸蔵合金粉及び電解質溶液48の中に水素が供給されて次の反応が起こる。

#### $M + x / 2 H_2 \rightarrow MHx$

負荷手段26の負荷をかけると、水素吸蔵合金に吸蔵されている水素は、電解質溶液中の水酸基と反応して電子と水を放出する。

 $MHx + xOH \rightarrow M + xH_2O + xe$ 

放出された電子は、陰極集電器20に直接又は水素吸蔵 合金粉を介して移動する。電子は陰極集電器20より負 荷手段26を通り、陽極集電器22に移動する。電子 は、陽極集電器22からニッケル粉に移動し、ニッケル 粉を介して、又は直接移動して水と反応し、水酸化ニッ ケルと水酸基が生成される。水酸基はフィルター10を 通過して陰極セル12に導かれ、水素化金属と反応す る。

N i O O H + H<sub>2</sub> O + e → N i (O H) <sub>2</sub> + O H · 陽極セル1 4 では、ニッケル水素型電池の場合、酸素又 は空気により次の反応が行われる。

Ni (OH)  $_2+1/4O_2\rightarrow$ NiOOH+ $1/2H_2O$ これによって充電時に行われる以下の反応で生成される NiOOHと同じ活物質が生成される。

Ni (OH) 2+OH→NiOOH+H2O+e 他の構成及び作用は、実施の第1形態の場合と同様である。なお、本実施形態の電池は、実施の第2、第3、第 5、第6形態の構成で実施することも勿論可能である。 【0029】

【発明の効果】本発明は上記のように構成されているので、つぎのような効果を奏する。

- (1) 活物質を粉体にして容器の中に粉体を入れた電池を構成することにより、電池構造は3次元的となり、スケールアップが可能になる。また、活物質を粉体にして電池を構成することにより、スケールが大きくなると製作単価が減少することになり、スケールメリットが発揮される。
- (2) 活物質・触媒の粉体が劣化した場合は抜き出し、再生するか、新しい活物質・触媒に取り替えるか、 又は熱反応や化学反応で充電状態に戻して、再び供給する構成とすることにより、常に活物質・触媒が最高の状態に保たれるので、電池の寿命は電池設備の寿命となって、電池寿命を大幅に延ばすことができる。
- (3) 電池内に伝熱面を設置することができ、電池内に設置した伝熱面によって電池内の反応温度を一定にすることができるようになり、温度が高くなると電力変換効率が低下し、逆に温度が低くなると反応速度が遅くなるという電池特性に対応できるようになる。また、回収した熱及び冷熱を冷暖房や発電に利用することができることになり、エネルギー発電効率、エネルギー利用率が増加する。
- (4) 活物質を粉体にして電池を構成することにより、反応物質の表面積が増えてエネルギー密度が大きくなる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の第1形態による電池を示す概略 断面構成図である。

【図2】本発明の実施の第2形態による電池の一例を示す概略断面構成図である。

【図3】本発明の実施の第2形態による電池の他の例を 示す概略断面構成図である。

【図4】本発明の実施の第3形態による電池の一例を示す概略断面構成図である。

【図5】本発明の実施の第3形態による電池の他の例を 示す概略断面構成図である。 【図6】本発明の実施の第4形態による電池を示す概略 断面構成図である。

【図7】本発明の実施の第5形態による電池の一例を示す概略断面構成図である。

【図8】本発明の実施の第5形態による電池の他の例を 示す概略断面構成図である。

【図9】本発明の実施の第6形態による電池の一例を示す概略断面構成図である。

【図10】本発明の実施の第6形態による電池の他の例を示す概略断面構成図である。

【図11】本発明の実施の第7形態による電池を示す概略断面構成図である。

## 【符号の説明】

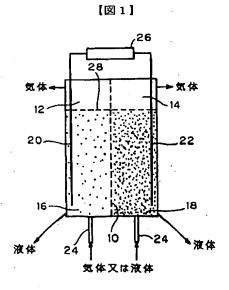
- 10 フィルター
- 12 陰極セル
- 14 陽極セル
- 16 陰極の粉体活物質及び電解質溶液
- 18 陽極の粉体活物質及び電解質溶液
- 20 陰極集電器
- 22 陽極集電器
- 24 流動化流体分散手段
- 26 負荷手段又は発電手段
- 28 電解液界面
- 30 板状陰極集電器
- 32 板状陽極集電器
- 34 管状陰極集電器
- 36 管状陽極集電器
- 38 陰極集電器兼分散器
- 40 陽極集電器兼分散器
- 42 陰極集電器兼撹拌機

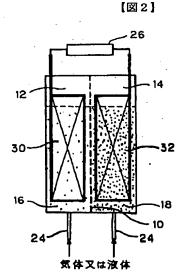
- 4.4 陽極集電器兼撹拌機
- 46 流動化流体分散器
- 48 水素吸蔵合金粉及び電解質溶液
- 50 ニッケル粉及び電解質溶液
- 52 陰極集電器兼伝熱管
- 5 4 陽極集電器兼伝熱管
- 56 陰極集電器兼伝熱板
- 58 陽極集電器兼伝熱板
- 60 セパレーター
- 62 再生機
- 6 4 混合機
- 66 メークアップ用粉体ホッパー。
- 6.8 反応器
- 70 燃料供給管

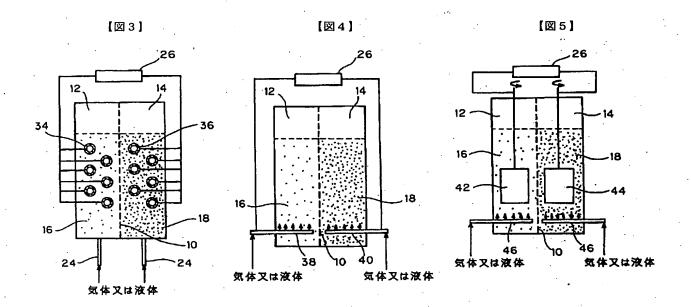
#### 【要約】

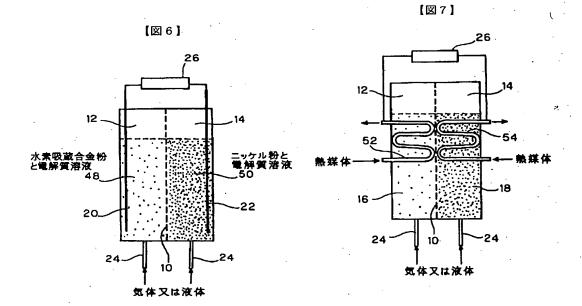
【課題】 スケールアップを可能とする。活物質・触媒の劣化に対応する。電池内に伝熱面を設置する。エネルギー密度を大きくする。

【解決手段】 イオンが通過するフィルター10を介して接続された2つの容器の陰極セル12に陰極の粉体活物質及び電解質溶液16が装填され、陽極セル14に陽極の粉体活物質及び電解質溶液18が装填され、2つの容器内に活物質である粉体と接触する導電体の集電器20、22が設けられ、活物質である粉体同士及び粉体と集電器とが効率よく接触するように、2つの容器内で電解質溶液中の活物質の粉体を流動化させるための液体又は気体による流動化流体分散手段24及び撹拌手段の少なくともいずれかが、2つの容器に接続されるか、又は2つの容器内に設けられる。

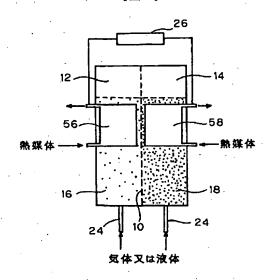




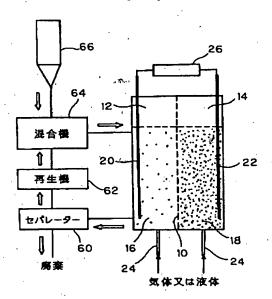




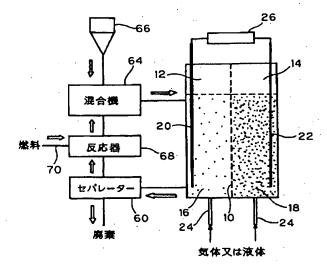
【図8】



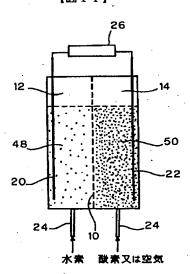
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int.C1.7 H O 1 M 10/30

識別記号

F I H O 1 M 10/30

Z

(56)参考文献 特開 昭50-48422 (JP, A)

特開 平4-144076 (JP, A)

特開 昭53-92302 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

HO1M 4/00 - 4/26

HO1M 6/00 - 6/38

HO1M. 10/00 - 10/40

HO1M 12/00 - 14/00